

O syderytach w pokładach węgla warstw rudzkich w niecce chwałowickiej

About siderites within the coal seams of the Ruda Beds in the Chwałowice Trough



Dr hab. inż. Rafał Morga^{)},
prof. nzw. w Pol. Śl*



Dr inż. Jacek Nowak^{)}*



*Mgr inż. Łukasz Brzezinka^{**)}*



*Dr Mariola Kądziołka-Gawel^{***)}*

Treść: Celem pracy była charakterystyka petrograficzna syderytów zidentyfikowanych w wiązkach pokładów występujących w stropowej części warstw rudzkich we wschodniej części niecki chwałowickiej GZW. Badania przeprowadzono na siedmiu próbkach skał, pobranych z pokładów 408/1, 408/2 i 409/2. Wykonano badania makroskopowe, mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym, metodą dyfrakcji rentgenowskiej i fluorescencji rentgenowskiej, a także za pomocą spektroskopii Mössbauera i przy użyciu mikroskopu skaningowego. Stwierdzono, że w badanych syderytach można wyróżnić trzy odmiany, różniące się strukturą i składem chemicznym. Odmiany 1 i 2, o strukturze drobnokrystalicznej, zawierają ok. 44-46% FeO. Odmiana 1 odznacza się przy tym zdecydowanie większą zawartością SiO₂ i Al₂O₃, oraz mniejszą zawartością CaO i MgO, w stosunku do odmiany 2. Odmiana 3 to syderyt o strukturze gruzelkowej (sferolitycznej). Zawiera on ok. 30% FeO, jak również mniej SiO₂ i Al₂O₃, a więcej CaO i MgO, w stosunku do odmian 1 i 2. Szczególną cechą tej skały jest wysoka zawartość P₂O₅ (1.47%), związana z obecnością apatytu, występującego w przestrzeniach pomiędzy sferolitami.

Abstract: The aim of the study was to describe the petrographic characteristics of siderites occurring within coal seams of the upper part of the Ruda Beds, in the Eastern part of the Chwałowice Trough, in the Upper Silesian Coal Basin. The investigation was carried out on seven samples, collected from seams no.: 408/1, 408/2 and 409/2. Macroscopic and microscopic, in the transmitted and reflected light, X-ray diffraction, X-ray fluorescence, Mössbauer spectroscopy and scanning microscopy examinations were performed. Three types of siderite, which differ by structure and chemical composition, are distinguished. Types 1 and 2, having fine crystalline structure, contain ca. 44-46% of FeO. Type 1 is characterized by significantly higher content of SiO₂ and Al₂O₃, as well as lower content of CaO and MgO, in comparison to the type 2. Type 3 is a siderite having spherulitic structure. It contains ca. 30% FeO, less SiO₂ and Al₂O₃, and more CaO and MgO, in comparison to types 1 and 2. High content of P₂O₅ (1.47%), connected with apatite occurrence between spherulites, is a characteristic feature of this rock.

Słowa kluczowe:

GZW, niecka chwałowicka, warstwy rudzkie, syderyt

Keywords:

USCB, Chwałowice trough, Ruda beds, siderite

^{*)} Politechnika Śląska, WGiG, Gliwice, ^{**)} PGG Sp. z o.o., KWK Jankowice, ^{***)} Uniwersytet Śląski, WMFiCh, Katowice

1. Wprowadzenie

W Górnśląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) udokumentowano obecność różnych skał węglanowych, które stały się obiektem intensywnych badań naukowych. Dominują wśród nich syderyty, występujące w postaci sferosyderytów, syderytów ławicowych i syderytów węglowych. Spotykane są one głównie w interwale warstw od siodłowych po orzeskie (Chodyniecka 1973, Chodyniecka, Gabzdyl 1986, Chodyniecka, Kapuściński 1966, Chodyniecka, Walanus 1985, Gabzdyl 1994, Gabzdyl, Gorol 2008, Gabzdyl, Hanak 2005, Kotas, Malczyk 1972b, Kuhl 1957, 1961, Łabuś 1966, Nowak, Kokowska-Pawłowska 2013). Rzadziej identyfikowano je również w innych jednostkach litostratygraficznych karbonu górnego GZW (Adamczyk 1988, Chodyniecka 1973, 2002, Kotas, Malczyk 1972a). Bardzo obszerne i wnikliwe studium poświęcone syderytom z utworów węglonośnych GZW wykonała Chodyniecka (1973). Stwierdziła ona, że niezależnie od pozycji stratygraficznej skały te mają zbliżony skład chemiczny. Konkrecje występujące w obrębie poziomów morskich są bogatsze w węglany wapnia i magnezu. W niemal wszystkich konkrecjach odnotowano obecność pirytu.

Syderyty często zawierają domieszkę minerałów ilastych, a niekiedy także dolomitu i kalcytu, co pozwala klasyfikować je jako syderyty ilaste, dolomityczne lub dolomitczno-ilaste (Adamczyk 1988, Chodyniecka 1973, 2002, Chodyniecka, Gabzdyl 1986, Chodyniecka, Walanus 1985, Kuhl 1961). Spotykane są również ilowce syderytyczne (Hanak, Kokowska 2000). Inne skały węglanowe występują w GZW sporadycznie. W pokładach węgla warstw porębskich i jakłowieckich, w okolicach Rydułtów i Pszowa napotkano, obecne w postaci przerostów, dolomity syderytyczno-ilaste, dolomity ilaste oraz dolomity (Adamczyk 1988).

Celem tej pracy była charakterystyka petrograficzna syderytów zidentyfikowanych w wiązce pokładów występujących w stropowej części warstw rudzkich we wschodniej części nieckiej chwałowickiej GZW.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w sumie na siedmiu próbkach skał, pobranych z pokładów 408/1, 408/2 i 409/2¹. Wszystkie próbki poddano obserwacji makroskopowej, a następnie badaniom mikroskopowym w świetle przechodzącym i odbitym. Do tego celu zastosowano mikroskopy polaryzacyjne Axioskop i Axioplan firmy Zeiss. Badania miały miejsce w Instytucie Geologii Stosowanej na Wydziale Górnictwa i Geologii Politechniki Śląskiej. Następnie, metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), wykonano analizę składu fazowego skał. Przeprowadzono ją na dyfraktometrze Empyrian firmy Panalytical, wyposażonym w lampę kobaltową. Napięcie prądu wynosiło 40kV, a jego natężenie 30mA. Kolejnym krokiem było ustalenie składu chemicznego pięciu wytypowanych próbek skał za pomocą metody fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Zastosowano spektrometr ZSX Primus II firmy Rigaku, który umożliwia analizę pierwiastków w zakresie od Be do U. Spektrometr wyposażony był w lampę rentgenowską z anodą rodową o mocy 4 kW, działającą pod napięciem 60 kV, oraz detektor SDD. Podczas pomiarów wykorzystane zostały wzorce wewnętrzne. Badania składu fazowego i chemicznego odbyły się w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum

Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie. W celu dokładniejszej identyfikacji minerałów żelaza i precyzyjniejszego ustalenia zawartości jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w badanych skałach, posłużono się spektroskopią Mössbauera. Analizy przeprowadzono na pięciu próbkach, techniką transmisyjną, stosując jako źródło promieniowania izotop ⁵⁷Co:Rh o aktywności około 10 mCi. Kalibrację spektrometru prowadzono przy pomocy nitroprusydku sodu i α-Fe. Pomiarów wykonano w temperaturze pokojowej, na sproszkowanych próbkach, w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Cykl prac zamknięto analizą składu chemicznego w mikroobszarach, mającą na celu wyjaśnienie przyczyn podwyższonej zawartości fosforu w próbce 3. Przeprowadzono je przy użyciu mikroskopu skaningowego Jeol JSM 6480 z przystawką EDS, w Śląskim Międzyuczelnianym Centrum Edukacji i Badań Interdyscyplinarnych w Chorzowie. Dane zebrano z 53 punktów pomiarowych. Zastosowano napięcie 20kV. Powierzchnia próbki nie była napyłana. Wykonano również serię map rozkładu wybranych pierwiastków (Al, C, Ca, Fe, Mg, O, P, S, Si) w pięciu wybranych mikroobszarach. Obszary mapowania miały wymiary od 300 x 300 mikrometrów do 900 x 900 mikrometrów.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Opis makroskopowy

Syderyt stwierdzony w pokładzie 408/1 występuje w jego przystropowej części, w warstwie ilowca, tworzącej przerost o grubości 0,10-0,25 m, w postaci spłaszczonych konkrecji. Mają one w ociosach wyrobiska długość ok. 0,20 m i wysokość 0,05 – 0,10 m. Do badań pobrano tam dwie próbki skał (1 i 2).

Największe nagromadzenie konkrecji syderytowych stwierdzono w pokładzie 408/2. Zlokalizowano je w spągu warstwy ilowca o grubości 0,20 – 0,80 m, występującej bezpośrednio nad główną ławą węgla tego pokładu. Zidentyfikowano tam ponad 20 konkrecji, mających długość ok. 0,10 – 0,15 m, a niekiedy do ok. 0,60 m, i wysokość od 0,10 do 0,35 m. Posiadają one bardziej nieregularne kształty niż te, spotykane w pokładzie 408/1. Do badań wytypowano trzy próbki skał (3-5).

Mniej liczne konkrecje syderytowe występują również w warstwie ilowca w stropie pokładu 409/2. Mają one długość 0,10 – 0,15 m oraz wysokość ok. 0,10 m. Do badań pobrano tam dwie próbki skał (6 i 7).

Makroskopowo syderyt ma barwę szarą lub ciemnoszarą, niekiedy z beżowym odcieniem (rys. 1a-f). Na wygładzonej powierzchni jest szarobeżowy lub brunatnobeżowy. Ma na ogół drobnokrystaliczną strukturę. Wyjątek stanowi próbka 3, która charakteryzuje się strukturą gruzełkową, będącą efektem nagromadzenia drobnych sferolitów o średnicy ok. 0,5-1 mm. Tekstura jest zwykle masywna i bezładna, niekiedy kierunkowa słabo zaznaczona, będąca efektem obecności cienkich laminek węgla o grubości od ok. 0,5 mm (próbki 3 i 5). Skały pocięte są żyłkami węglanów o grubości od 0,5 do 5 mm (rys. 1a, b). Minerale te mają barwę białą. W części próbek zaobserwowano obecność niewielkich pustek, a w próbce 3 kawerny o rozmiarach ok. 4x2x5 cm (rys. 1c, e, f). Wykrył się w nich biały lub białawoszary dolomit, tworzący romboedryczne kryształy o wielkości do 2 mm (rys. 1c, e, f). W próbce 3, na styku kawerny i występującego ponad syderytem węgla, stwierdzono obecność drobnej brekcji zbudowanej z okruchów węgla błyszczącego, scementowanych minerałem ilastym barwy białej (rys. 1c).

¹⁾ Dyrekcja zakładu górniczego, w którym pobrano próbki do badań, nie zgodziła się na podanie jego nazwy do wiadomości publicznej

3.2. Badania mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym

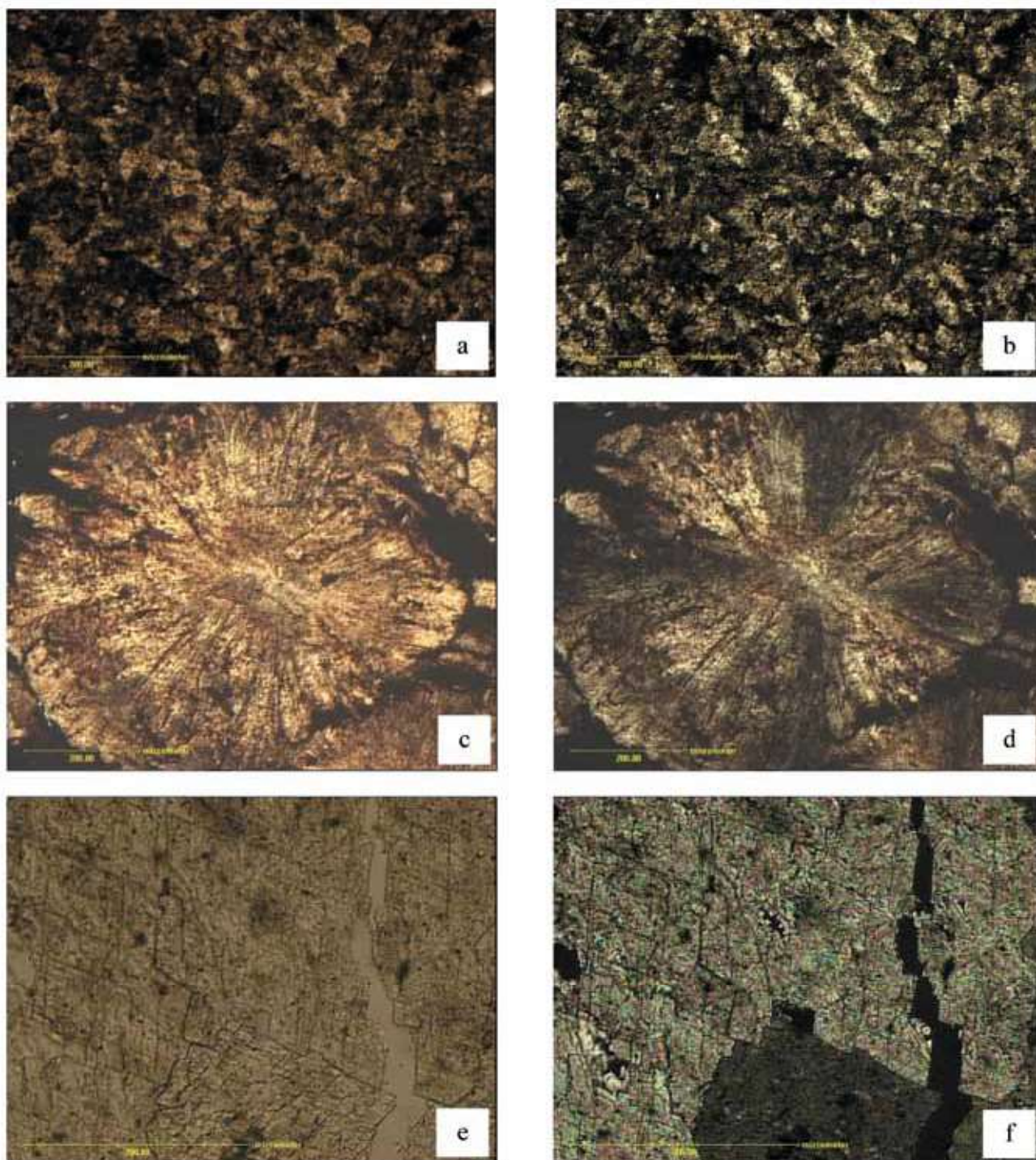
Obserwacja mikroskopowa w świetle przechodzącym wykazała, że niemal wszystkie badane próbki zbudowane są z mikrokryształicznego syderytu, miejscami wykształconego w postaci większych kryształów (rys. 2a, b). Towarzyszą

mu, występujące w zmiennych ilościach, skupienia kalcytu, materia organiczna, kwarc i goethyt. Ten ostatni minerał często występuje wzdłuż spękań, wypełnionych węglanami (próbki 1 i 2). Zidentyfikowano również, często grubsze, żyłki zbudowane z dobrze wykształconych, idiomorficznych kryształów dolomitu.



Rys. 1. Przykładowe zdjęcia badanych próbek syderytu: a i b) próbka 1, pokład 408/1; c) próbka 3, pokład 408/2; d i e) próbka 4, pokład 408/2; f) próbka 5, pokład 408/2

Fig. 1. Exemplary photographs of the examined siderite samples: a and b) sample 1, seam no. 408/1; c) sample 3, seam no. 408/2; d and e) sample 4, seam no. 408/2; f) sample 5, seam no. 408/2



Rys. 2 a) Mikrokrystaliczny syderyt (próbka 5, pokład 408/2, światło przechodzące, NII); b – to samo, NX; c) sferolity syderytowe (próbka 3, pokład 408/2, światło przechodzące, NII); d) – to samo, NX; e) dolomit budujący żyłki w syderycie (próbka 3, pokład 408/2, światło przechodzące, NII); f) – to samo, NX

Fig. 2. a) Microcrystalline siderite (sample 5, seam no. 408/2, transmitted light, NII); b – the same, NX; c) siderite spherulites (sample 3, seam no. 408/2, transmitted light, NII); d) – the same, NX; e) dolomite constituting veins in siderite (sample 3, seam no. 408/2, transmitted light, NII); f) – the same, NX

W przeciwieństwie do pozostałych, próbkę 3 tworzą głównie sferolity o budowie promienistej, otoczone substancją organiczną. W obrazie mikroskopowym widoczne są w nich charakterystyczne krzyże ściemniania światła (rys. 2c, d). Miejscami występuje syderyt drobnokrystaliczny. Zaobserwowano także obecność dużych, wtórnych kryształów dolomitu o pokroju romboedrycznym (rys.2e,f). Mineral ten buduje też drobne żyłki

przecinające skałę. Miejscami występują skupienia i pojedyncze kryształy kalcytu, a ponadto skupienia goethytu. Część spękań w syderycie wypełniona jest w zewnętrznej części kalcytem, a w części wewnętrznej - goethytem.

Obserwacja w świetle odbitym wykazała obecność pirytu we wszystkich badanych próbkach. Występuje on w zmiennych ilościach, najobficiej w próbce 3, w formie pojedyn-

czych kryształów o wielkości do około 1,5 mm, framboidów i cienkich żyłek.

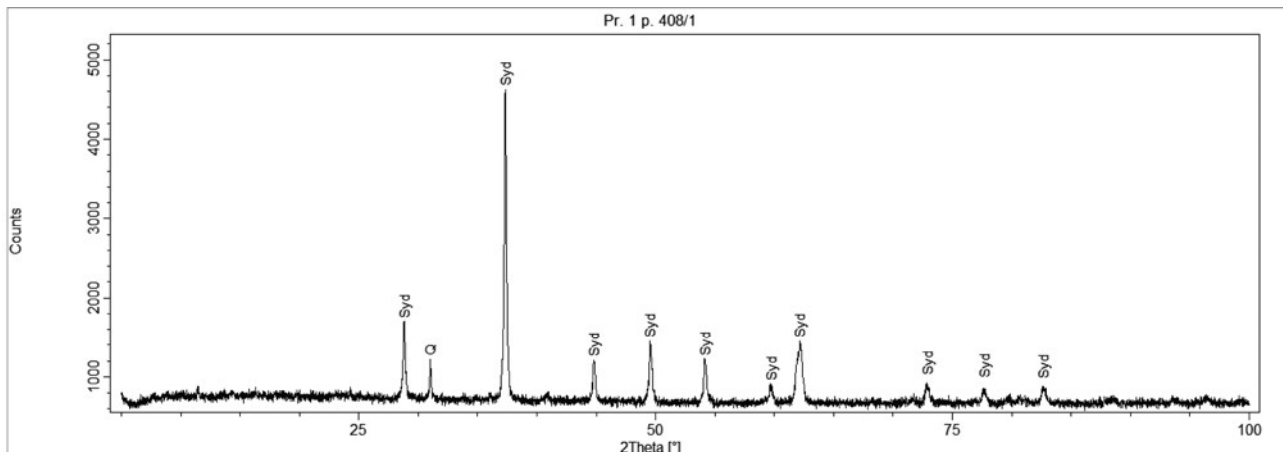
3.3. Analiza składu fazowego

Badania rentgenostrukturalne potwierdziły dominację syderytu w składzie omawianych skał (rys. 3 i 4). Część dyfraktogramów ujawniła refleksy pochodzące od kwarcu (próbka 1) (rys. 3). Analizy pozwoliły także zidentyfikować dolomit,

jako minerał budujący część grubszych żyłek w syderycie oraz wypełniający pustki i kavernę w próbce 3 (rys. 5). Ustalono również, że minerałem ilastym, cementującym okruchy węgla w brekcji widocznej w części próbki 3 jest kaolinit (rys. 6).

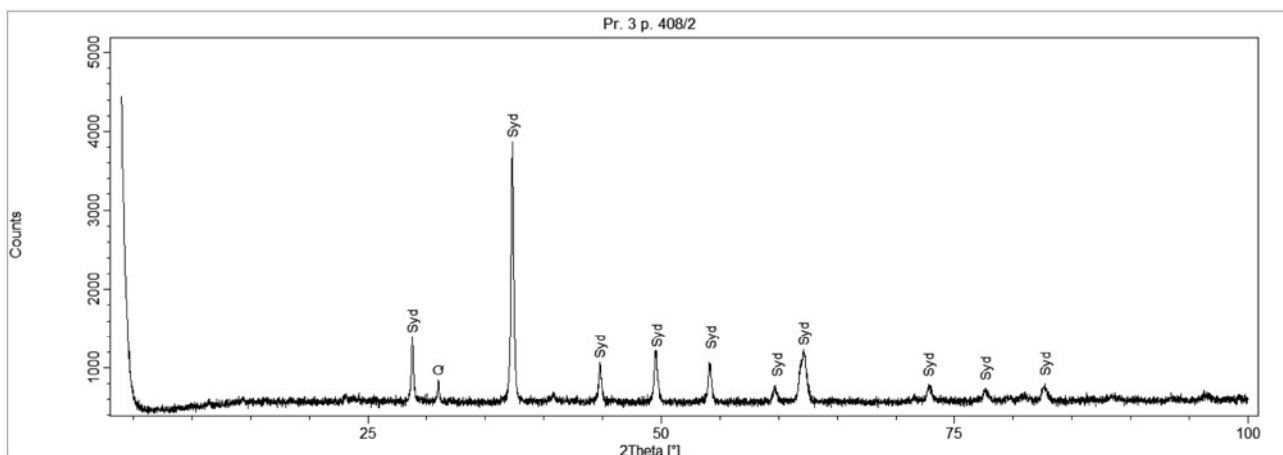
3.4. Spektroskopia Mössbauera

Metodą tą zbadano pięć próbek syderytu - tych samych, na których wykonano oznaczenia składu chemicznego.



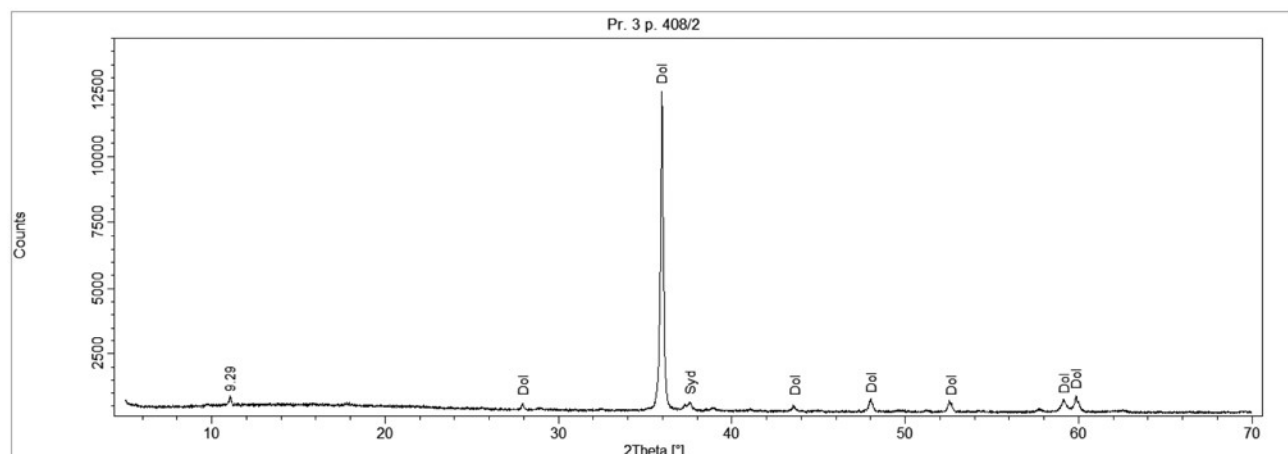
Rys. 3. Dyfraktogram próbki 1, pokład 408/1; Syd – syderyt, Q – kwarc

Fig. 3. Diffractogram of sample 1, seam no. 408/1; Syd – siderite, Q – quartz



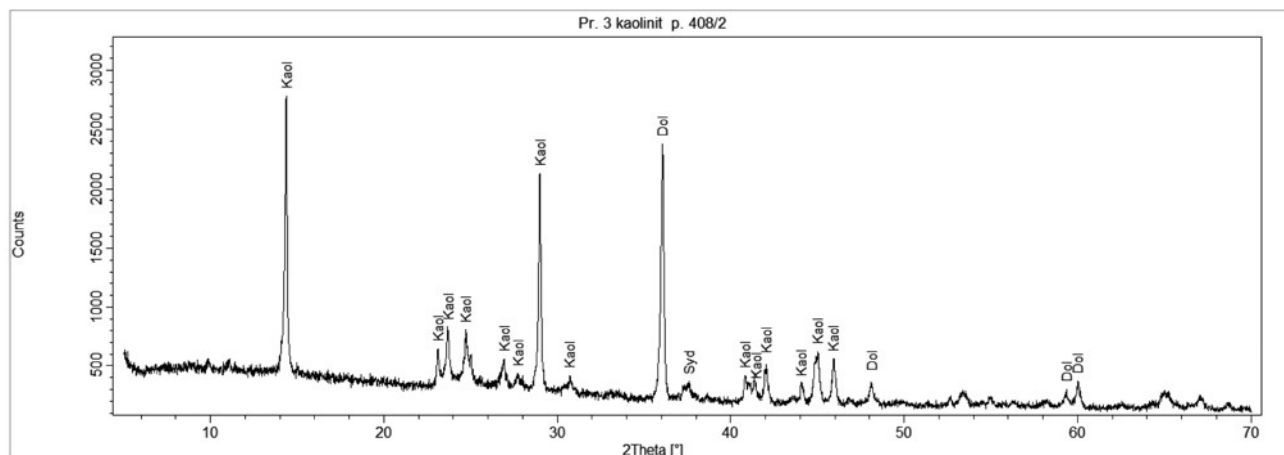
Rys. 4. Dyfraktogram próbki 3, pokład 408/2; Syd – syderyt

Fig. 4. Diffractogram of sample 3, seam no. 408/2; Syd – siderite



Rys. 5. Dyfraktogram minerałów z kawerny w próbce 3, pokład 408/2; Dol – dolomit

Fig. 5. Diffractogram of minerals from a cavern in sample 3, seam no. 408/2; Dol – dolomite

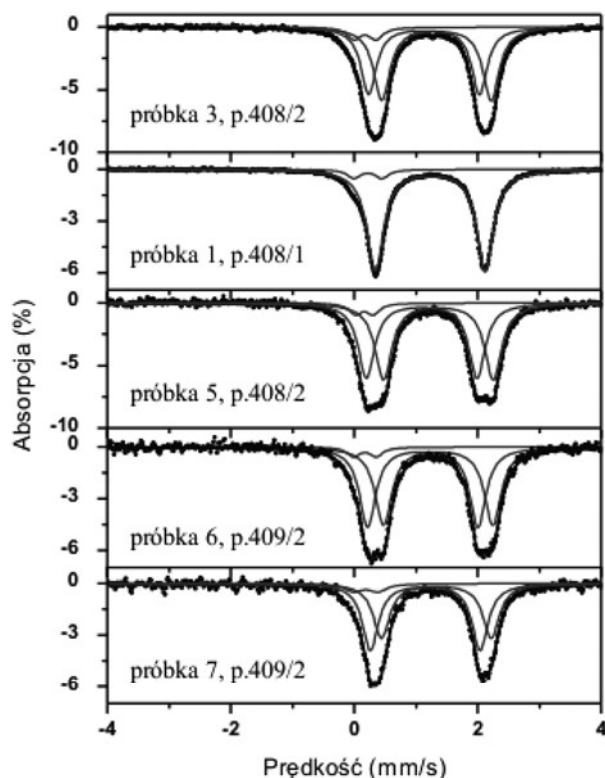


Rys. 6. Dyfraktogram minerałów ze strefy brekcji, próbka 3, pokład 408/2; Kaol – kaolinit, Dol – dolomit, Syd – syderyt
 Fig. 6. Diffractogram of minerals from a breccias zone, sample 3, seam no. 408/2; Kaol – kaolinite, Dol – dolomite, Syd – siderite

Otrzymane widma mössbauerowskie badanych skał z zaznaczonymi składowymi dopasowania przedstawia rys. 7. Parametry nadsubtelne poszczególnych składowych widm zostały zebrane w tabeli 1. Widmo mössbauerowskie próbki 1 (pokład 408/1) zostało dopasowane dwoma dubletami kwadropolowymi (D1 i D2), natomiast pozostałe widma trzema (D1, D2 i D3). Parametry nadsubtelne dubletu D1 związane są z niewielką ilością, mniejszą niż 6%, jonów Fe^{3+} w koordynacji tetraedrycznej. Jony te obecne we wszystkich próbkach mogą być związane z żelazem obecnym w kwarcu. We wszystkich badanych próbkach dominowały jony żelaza Fe^{2+} . Obecność tych jonów reprezentowana jest na widmach

mössbauerowskich przez dublety kwadropolowe D2 i D3. Zgodnie z danymi literaturowymi (Stevens i in. 2005) parametry nadsubtelne tych dubletów związane są z syderytem. Wąskie linie absorpcyjne świadczą o uporządkowanych fazach badanych minerałów.

We wszystkich próbkach, za wyjątkiem 1 (pokład 408/1), syderyt reprezentowany jest przez dwa dublety D2 i D3, różniące się wartościami przesunięcia izomerycznego I_s (tab. 1). Nieco mniejsze wartości przesunięcia izomerycznego dla jonów Fe^{2+} dubletu D2 w porównaniu do wartości I_s dla D1 mogą być związane z większym stopniem kowalencyjności wiązania.



Rys. 7. Widma mössbauerowskie badanych syderytów z zaznaczonymi składowymi dopasowania

Fig. 7. The Mössbauer spectra obtained for the tested siderite samples. Fitted subpeaks are presented on the spectra

3.5. Analiza składu chemicznego

Badany syderyt, z wyjątkiem próbki 3, odznacza się stosunkowo wysoką zawartością FeO , wynoszącą ok. 43–46% (tab. 2). Zawartość Fe_2O_3 mieści się w zakresie od 2,24% do 3,48%. Zmienny jest natomiast udział pozostałych składników chemicznych. W próbkach 1 i 5 stwierdzono znaczące ilości krzemionki (ok. 10–12%) oraz glinki (ok. 5–8%), przy niskim udziale CaO i MgO (ok. 1–2%) (tab. 2). Na uwagę zasługuje także wysoka zawartość Na_2O w próbce 1 (1,45%). W próbkach 6 i 7 zawartość krzemionki i glinki jest znacznie niższa i wynosi, odpowiednio, ok. 4% i ok. 2–3%. Wyższy jest natomiast udział CaO i MgO (odpowiednio: ok. 5–6% i ok. 3–4%) (tab. 2).

W przypadku próbki 3 badania wykazały zdecydowanie mniejszą zawartość FeO (30,25%), przy wyższej zawartości CaO (6,60%) i MgO (5,21%) (tab. 2). Zarówno krzemionka, jak i glinka obecne są w niewielkich ilościach (ok. 1%). Zwraca uwagę wysoka zawartość Na_2O (3,51%), P_2O_5 (1,47%), a także węgla organicznego (19,25%). Ponadto próbka ta odznacza się znacznie wyższym udziałem związków siarki w stosunku do pozostałych próbek.

3.6. Analiza składu chemicznego w mikroobszarach

W trakcie analizy stwierdzono, że sferolity budujące próbkę 3 zawierają średnio 0,32% mas. fosforu, a dolomit, tworzący żyłki, jedynie 0,05% mas. (tab. 3 i 4). Podobnie niskie koncentracje fosforu stwierdzono w syderycie z pozostałych badanych próbek (które w analizie XRF nie wykazały podwyższonej zawartości fosforu). Pomimo relatywnie wysokiej

²⁾ Udziały FeO i Fe_2O_3 ustalono z uwzględnieniem wyników badań spektroskopowych Mössbauera

Tabela 1. Parametry nadsubtelne składowych dopasowania widm mössbauerowskich badanych syderytów
Table 1. Mössbauer hyperfine parameters of the tested siderite samples

Numer próbki / pokładu	Składowa	Is (mm/s)	Qs (mm/s)	FWHM (mm/s)	A (%)	Stopień utlenienia/związek
1 p. 408/1	D1	0,22	0,46	0,25	6,2	Fe ³⁺
	D2	1,23	1,78	0,33	93,8	(Fe ²⁺) Syderyt
3 p. 408/2	D1	0,17	0,36	0,26	6,6	Fe ³⁺
	D2	1,33	1,77	0,32	49,7	(Fe ²⁺) Syderyt
	D3	1,13	1,80	0,30	43,7	(Fe ²⁺) Syderyt
5 p. 408/2	D1	0,16	0,29	0,25	5,1	Fe ³⁺
	D2	1,36	1,78	0,33	48,6	(Fe ²⁺) Syderyt
	D3	1,09	1,79	0,32	46,3	(Fe ²⁺) Syderyt
6 p. 409/2	D1	0,17	0,37	0,25	4,4	Fe ³⁺
	D2	1,37	1,77	0,33	47,9	(Fe ²⁺) Syderyt
	D3	1,11	1,79	0,32	47,7	(Fe ²⁺) Syderyt
7 p. 409/2	D1	0,19	0,40	0,35	6,5	Fe ³⁺
	D2	1,33	1,78	0,32	43,4	(Fe ²⁺) Syderyt
	D3	1,15	1,79	0,31	50,1	(Fe ²⁺) Syderyt

Objaśnienia: Is – przesunięcie izomeryczne, Qs – rozszczepienie kwadrupolowe, FWHM – szerokość linii, A – udział względny składowej
 Explanations: Is – isomer shift, Qs – quadruple splitting, H – hyperfine magnetic field, FWHM - line width, A – relative intensity

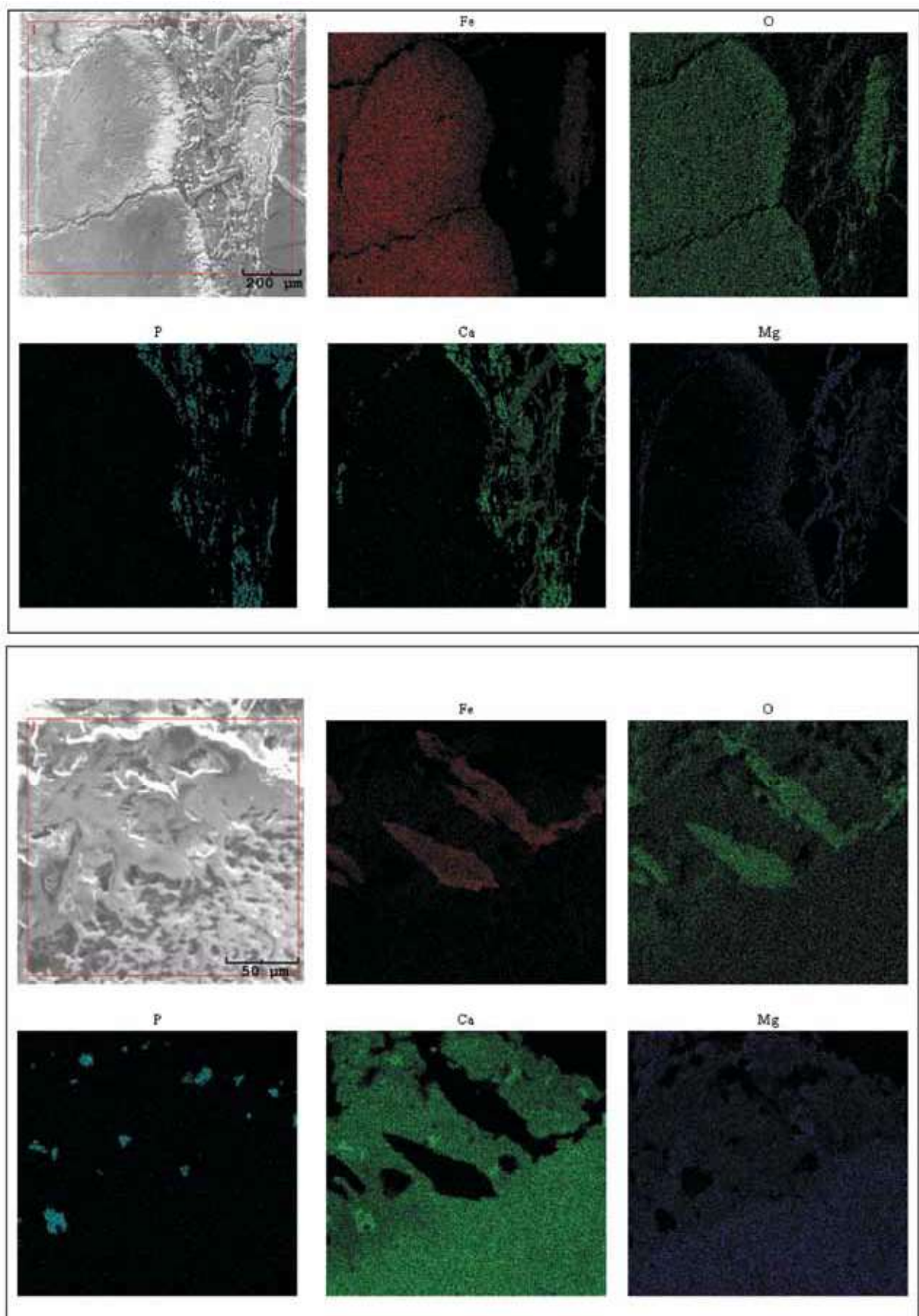
Tabela 2. Skład chemiczny [% mas.] badanych syderytów oznaczony metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF)
Table 2. Chemical composition [mass percentage] of the examined siderites determined by the XRF method

Składnik	Numer próbki / numer pokładu				
	1 p. 408/1	3 p. 408/2	5 p. 408/2	6 p. 409/2	7 p. 409/2
SiO ₂	10,28	1,02	11,80	4,01	3,53
Al ₂ O ₃	5,38	0,91	7,79	2,58	2,16
CaO	0,79	6,60	1,11	6,31	5,08
MgO	1,04	5,21	1,98	3,79	3,34
Na ₂ O	1,45	3,51	0,51	0,35	0,26
K ₂ O	0,48	0,10	0,55	0,17	0,17
FeO	46,47	30,25	43,54	43,85	45,08
Fe ₂ O ₃	3,41	2,37	2,60	2,24	3,48
P ₂ O ₅	0,48	1,47	0,33	0,21	0,20
TiO ₂	0,19	0,09	0,20	0,06	0,07
MnO	0,78	0,44	0,46	0,73	0,78
SO ₃	0,05	3,25	0,08	0,10	0,11
Cl	0,40	1,20	0,08	0,03	0,03
CO ₂	28,80	24,33	28,97	35,57	35,31
C organiczny*	0	19,25	0	0	0,40
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*ilość oszacowana na podstawie zawartości C wchodzącego w skład FeCO₃ + CaCO₃ + MgCO₃ przy uwzględnieniu Fe wchodzącego w skład pirytu
 *quantity evaluated based on the C content in FeCO₃ + CaCO₃ + MgCO₃ with consideration of Fe content in pyrite

Tabela 3. Skład chemiczny w mikroobszarach [% wag.] syderytu w próbce 3. Przedstawiono wyniki przykładowych pomiarów oraz wartości skrajne i uśrednione dla 25 punktów pomiarowych
Table 3. Chemical composition in micro-areas of siderite in sample 3. The results of exemplary measurements as well as extreme and mean values for 25 measurement points are given

Składnik	Przykładowy punkt pomiarowy					max	min	śr	s
	1_1	1_6	4_3	5_5	6_5				
C	11,73	10,14	11,58	11,23	10,58	14,71	9,26	11,59	1,32
O	39,91	41,40	41,94	41,84	40,58	45,09	30,77	40,89	2,60
Mg	0,79	0,92	0,31	1,07	0,65	7,41	0,30	1,00	1,42
Al	0,73	0,85	0,20	0,03	0,12	1,20	0,03	0,32	0,32
Si	0,70	1,01	0,26	0,18	0,07	1,13	0,03	0,35	0,34
P	0,29	0,29	0,42	0,42	0,38	0,55	0,07	0,32	0,12
S	0,22	0,07	0,10	0,11	0,03	0,85	0,03	0,16	0,17
Ca	1,01	0,69	1,12	1,37	1,19	1,53	0,51	1,09	0,27
Fe	44,62	44,63	44,08	43,78	46,40	50,22	34,69	44,27	2,99
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				



Rys. 8. Przykładowe mapy składu pierwiastkowego próbki 3.
Fig. 8. Exemplary maps of chemical composition of sample 3.

Tabela 4. Skład chemiczny w mikroobszarach [% wag.] dolomitu w próbce 3. Przedstawiono wyniki przykładowych pomiarów oraz wartości skrajne i uśrednione dla 25 punktów pomiarowych

Table 4. Chemical composition in micro-areas of dolomite in sample 3. The results of exemplary measurements as well as extreme and mean values for 25 measurement points are given

Składnik	Przykładowy punkt pomiarowy					max	min	śr	s
	2_1	2_3	3_1	3_2	3_4				
C	15,99	14,41	16,04	18,48	17,19	21,67	12,23	15,87	2,36
O	49,12	47,94	53,41	55,47	55,97	59,46	47,94	51,62	3,06
Mg	12,56	11,93	9,05	8,50	10,02	12,63	7,54	9,76	1,41
Al	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,12	0,01	0,04	0,03
Si	0,06	0,04	0,08	0,03	0,03	0,11	0,01	0,05	0,03
P	0,05	0,03	0,04	0,07	0,07	0,11	0,00	0,05	0,03
S	0,04	0,04	0,05	0,04	0,07	0,19	0,03	0,08	0,04
Ca	18,34	20,32	15,57	12,75	13,01	23,34	8,70	16,76	3,34
Fe	3,82	5,29	5,75	4,64	3,60	9,09	2,51	5,68	1,84
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00				

zawartości fosforu w sferolitach z próbki 3 (średnio 0,32% mas. P, co odpowiada 0,73% mas. P_2O_5), koncentracja ta jest zbyt niska, w stosunku do stwierdzonej metodą XRF (tab. 2), by syderyt mógł być w niej jedynym nośnikiem fosforu. W celu wyjaśnienia tej kwestii podjęto poszukiwania innych faz mineralnych, w których fosfor stanowi główny składnik chemiczny. Na podstawie mapowania rozkładu pierwiastków (rys. 8) stwierdzono, że miejsca koncentracji fosforu znajdują się pomiędzy sferolitami. Podwyższonej koncentracji fosforu towarzyszy wzrost zawartości wapnia przy jednoczesnym braku żelaza i magnezu. Aby zidentyfikować fazę mineralną zawierającą fosfor, ręcznie wyseparowano z próbki 3 materiał występujący w przestrzeniach pomiędzy sferolitami i poddano go badaniom rentgenostrukturalnym, które wykazały obecność apatyty, a także dolomitu, syderytu i prawdopodobnie niewielkiej ilości kaolinitu (rys.9).

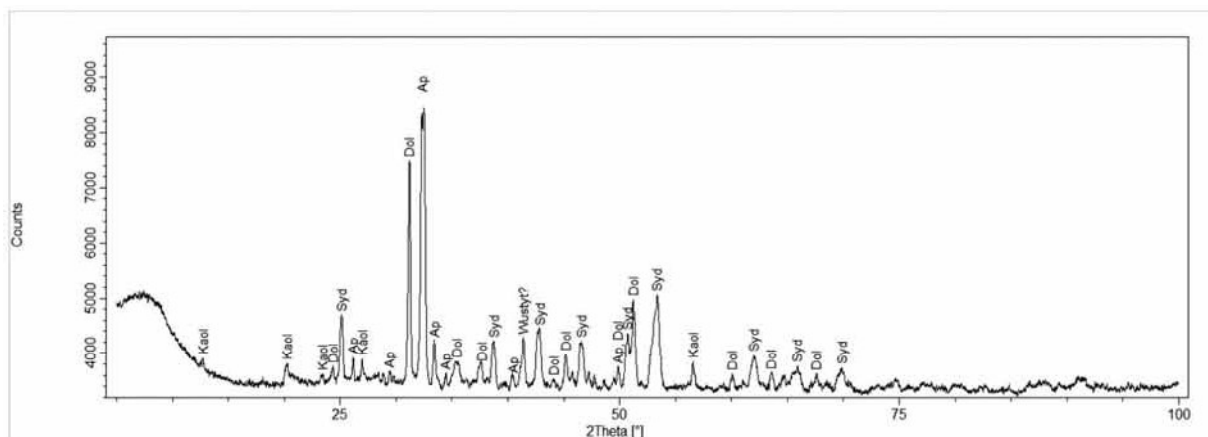
4. Podsumowanie i wnioski

W badanych syderytach można wyróżnić trzy odmiany. Pierwsze dwie są makroskopowo drobnokrystaliczne, a w ich obrazie mikroskopowym dominuje mikrokryształiczny syderyt tworzący niemal jednorodną masę, w której lokalnie występują większe, lepiej wykształcone kryształy. Odmiany te zawierają ok. 44-46% FeO i ok. 2-3% Fe_2O_3 . Syderyt

z pokładów 408/1 i 408/2 (odmiana 1) odznacza się przy tym zdecydowanie większą zawartością SiO_2 i Al_2O_3 , oraz mniejszą zawartością CaO i MgO w porównaniu do syderytu z pokładu 409 (odmiana 2) (tab. 2). Wysoka zawartość krzemionki i glinki jest związana z potwierdzoną badaniami dyfraktometrycznymi i obserwacją mikroskopową obecnością kwarcu i minerałów ilastych. Większy udział tlenków wapnia i magnezu w odmianie 2 wynika z obecności większych ilości kalcytu i dolomitu, w postaci skupień i żyłek.

Trzecią odmianę stanowi syderyt o strukturze gruzełkowatej, zbudowany głównie, z widocznych w obrazie mikroskopowym, sferolitów. Został on także stwierdzony w pokładzie 408/2 (próbka 3). Charakteryzuje się niższym, w stosunku do dwóch poprzednich odmian, udziałem FeO (ok. 30%). Zawiera również mniej SiO_2 i Al_2O_3 , a więcej CaO i MgO, węgla organicznego oraz Na_2O , P_2O_5 i związków siarki (tab. 2). Ten skład chemiczny koresponduje z obserwacjami poczynionymi w toku badań mikroskopowych, które wykazały obecność dużych ilości materii organicznej, a także występowanie kalcytu i dolomitu, jak również pirytu.

Syderity odmian 1 i 2 odznaczają się większą zawartością FeO i niższym udziałem Fe_2O_3 w stosunku do konkretnie zidentyfikowanych w warstwach rudzkich w pokładzie 414/1 KWK „Szombierki”, 410 KWK „Silesia” i 404/1 KWK „Szczygłowiec” (Chodyniecka 1973). Skały z pokładu 408/1 i 408/2 mają przy tym zbliżone, a skały z pokładu 409/2 mniej-



Rys. 9. Dyfraktogram składników mineralnych wyseparowanych z przestrzeni pomiędzy sferolitami, próbka 3; Ap – apatyt, Dol – dolomit, Syd – syderyt, Kaol – kaolinit

Fig. 9. Diffractogram of minerals extracted from between the spherulites, sample 3; Ap – apatite, Dol – dolomite, Syd – siderite, Kaol – kaolinite

sze zawartości SiO_2 i Al_2O_3 . Syderyty z pokładu 409/2 wyróżniają się ponadto większym udziałem CaO i MgO w stosunku do wartości wzmiankowanych w pracy Chodynieckiej (1973).

Zawartość FeO w badanych skałach jest większa niż w przypadku syderytów z warstw porębskich i jakłowieckich GZW (Adamczyk 1988).

Syderyt odmiany 3 odznacza się zawartością FeO zbliżoną do ustalonej dla syderytów z pokładów 414/1 KWK „Szombierki”, 410 KWK „Silesia” i 404/1 KWK „Szczygłowice” (Chodyniecka 1973). Udziały SiO_2 i Al_2O_3 są przy tym o wiele niższe, zawartość CaO zbliżona, a MgO większa niż odnotowane w cytowanym wyżej źródle (Chodyniecka 1973). Szczególną cechą tej skały jest wysoka zawartość Na_2O i P_2O_5 . Ta druga związana jest z obecnością apatytu, występującego w przestrzeniach pomiędzy sferolitami. Z podniesioną zawartością P_2O_5 w syderytach zetknęła się wcześniej Chodyniecka (1973), określenie faz mineralnych zawierających fosfor okazało się jednak wtedy niemożliwe.

O obecności dwóch typów konkrecji syderytowych: sferolitycznych, z niską zawartością FeO (15-20%) i mikrokryształicznych z wyższą zawartością FeO (22-49%) w pokładach warstw orzeskich w dawnej KWK „Czczott” komunikowali wcześniej Chodyniecka i Gabzdyl (1986).

Nawiązując do spostrzeżeń Chodynieckiej i Walanus (1985), syderyty o strukturze gruzełkowej (sferolitycznej) najprawdopodobniej powstawały wcześniej niż syderyty mikrokryształiczne, będące produktem ostatniego stadium diagenety w częściowo zlitfikowanym osadzie.

Literatura

- ADAMCZYK Z. 1988 - Studium petrograficzne wkładek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych niecki jejkowickiej. Prace Geologiczne, nr 144. Wyd. GSMiE PAN, Kraków.
- CHODYNIECKA L. 1973 - Karbońskie sferosyderyty ilaste z Górnosląskiego Zagłębia Węglowego (Studium mineralogiczno-chemiczne). „Zeszyt Naukowy Politechniki Śląskiej” nr 369, Politechnika Śląska, Gliwice.
- CHODYNIECKA L. 2002 - Konkrecje węglanowe z warstw porębskich w północno-zachodniej części Górnosląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) jako wskaźniki fałdalne. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria „Górnictwo” z. 254, s. 31-39.
- CHODYNIECKA L., GABZDYL W. 1986 - Komunikat o syderytach z kopalni „Czczott”. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria „Górnictwo” z. 149, s. 511-518.
- CHODYNIECKA L., KAPUŚCINSKI T. 1966 - Niektóre własności fizyczno-mechaniczne oraz skład chemiczny i mineralny skał towarzyszących pokładom siodłowym i rudzkim w kopalni Dymitrow. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria „Górnictwo” z. 18, s. 261-281.
- CHODYNIECKA L., WALANUSA. 1985 - Charakterystyka mineralogiczna i geneza konkrecji syderytowych z kopalni węgla „Szczygłowice”, Górny Śląsk. Mineralogia Polonica, vol. 15, n.1, s. 77-83.
- GABZDYL W. 1994 - Geologia złóż węgla. Wydawnictwo Polskiej Agencji Ekologicznej, Warszawa.
- GABZDYL W., GOROL M. 2008 - Geologia i bogactwa mineralne Górnego Śląska i obszarów przyległych. Wyd. Pol. Śl., Gliwice.
- GABZDYL W., HANAK B. 2005 - Surowce mineralne Górnosląskiego Zagłębia Węglowego i obszarów przyległych. „Przeгляд Geologiczny” vol. 53, nr 9, s. 726-733.
- HANAK B., KOKOWSKA M. 2000 - Wpływ horyzontów morskich nad pokładami 610 i 620 na ich zasiarczenie. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria „Górnictwo” z. 246, s. 179-194.
- KOTAS A., MALCZYK W. 1972b - Górnosląska seria piaskowca piętra namuru górnego Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. W: Karbon GZW, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- KOTAS A., MALCZYK W. 1972a - Seria paraliczna piętra namuru dolnego Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. W: Karbon GZW, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- KUHL J. 1957 - Surowce mineralne towarzyszące złożom węgla i ich wykorzystanie. „Przeгляд Geologiczny” nr 6, s. 248.
- KUHL J. 1961 - Ławicowy syderyt ilasty z warstw orzeskich w Górnosląskim Zagłębiu Węglowym. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. „Górnictwo” z. 3, s. 3.
- LABUŚ J. 1966 - Karbońskie rudy syderytowe rejonu Jaworzno-Siersza w Górnosląskim Zagłębiu Węglowym. Zeszyty Naukowe AGH, nr 139, s. 263.
- NOWAK J., KOKOWSKA-PAWŁOWSKA M. 2013 - Pierwiastki śladowe w syderytach ilastych z pokładów 405 i 408 Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. „Documenta Geonica” nr 1, s. 109-113.
- STEVENS G., KHASANOW A.M., MILLER J.W., POLLAK H., LI Z. 2005 - Mössbauer Mineral Handbook, The University of North Carolina, Asheville, 636 s.

Artykuł wpłynął do redakcji – luty 2017
Artykuł akceptowano do druku 7.06.2017